

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-513670

(P2002-513670A)

(43) 公表日 平成14年5月14日 (2002.5.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
B 0 1 J 23/63		B 0 1 J 23/44	A 4 D 0 4 8
B 0 1 D 53/86		23/58	Z A B A 4 G 0 6 9
53/94		23/56	3 0 1 A
B 0 1 J 23/44		B 0 1 D 53/36	E
23/58	Z A B		1 0 4 Z
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-546881 (P2000-546881)
 (86) (22) 出願日 平成11年4月30日 (1999.4.30)
 (85) 翻訳文提出日 平成12年11月2日 (2000.11.2)
 (86) 国際出願番号 P C T / D E 9 9 / 0 1 2 8 0
 (87) 国際公開番号 W O 9 9 / 5 6 8 7 2
 (87) 国際公開日 平成11年11月11日 (1999.11.11)
 (31) 優先権主張番号 1 9 8 2 0 2 5 1 . 2
 (32) 優先日 平成10年5月6日 (1998.5.6)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), JP, US

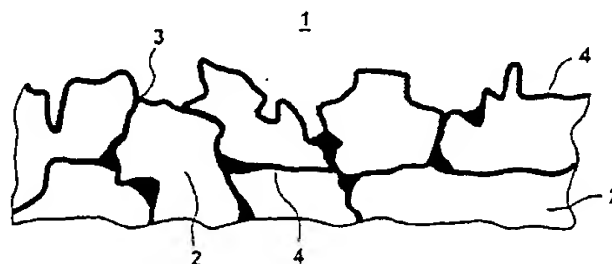
(71) 出願人 シーメンス アクチエンゲゼルシャフト
 SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
 ドイツ連邦共和国 D-80333 ミュンヘン
 ヴィッテルスバッハープラッツ 2
 (72) 発明者 ヴィッツェル、フランク
 ドイツ連邦共和国 デー-96215 リヒテンフェルス
 コンラート-アデナウアー-シュトラッセ 16
 (72) 発明者 バヨック、ギュンター
 ドイツ連邦共和国 デー-96199 ツァッペンドルフ
 ヘラーヴィーゼ 7
 (74) 代理人 弁理士 山口 巖

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化触媒及び触媒酸化方法

(57) 【要約】

本発明は、触媒活性成分 (4) が施されている TiO_2 を好ましくは WO_3 を添加されて含む担体 (2) を有する酸化触媒 (1) に関する。担体 (2) はコージエライトを原材料 (6) として含んでいてもよく、この原材料上に貴金属、好ましくは白金の混合物から成る活性膜 (11) が施される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒活性成分（4）が施されている担体（2）が TiO_2 を、また触媒活性成分（4）が元素状の白金を有する酸化触媒（1）において、白金の他に CeO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 CaO 、 Pd の化合物のうちの少なくとも1つを有することを特徴とする酸化触媒（1）。

【請求項2】 担体（2）が主として TiO_2 から形成されていることを特徴とする請求項1記載の酸化触媒（1）。

【請求項3】 担体（2）が原材料（6）としてコージエライトを、また原材料（6）上に配置され触媒活性成分（4）が施されている膜（10）として TiO_2 を含んでいることを特徴とする請求項1記載の酸化触媒（1）。

【請求項4】 TiO_2 に WO_3 が混和されていることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1つに記載の酸化触媒（1）。

【請求項5】 触媒活性膜（11）が施されているコージエライトから成る担体（2）を有する酸化触媒（1）において、活性膜（11）が TiO_2 と貴金属とから成る混合物を有することを特徴とする酸化触媒（1）。

【請求項6】 活性膜（11）が触媒の量に対しその質量が1リットル当たり200g以下となるように施されていることを特徴とする触媒で囲まれた請求項5記載の酸化触媒（1）。

【請求項7】 TiO_2 に WO_3 が混和されていることを特徴とする請求項5又は6記載の酸化触媒（1）。

【請求項8】 一緒に沈殿することにより WO_3 が TiO_2 に混和されていることを特徴とする請求項4乃至7のいずれか1つに記載の酸化触媒（1）。

【請求項9】 貴金属が白金であることを特徴とする請求項5乃至8のいずれか1つに記載の酸化触媒（1）。

【請求項10】 白金の他に CeO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 CaO 、 Pd の化合物のうちの少なくとも1つを有することを特徴とする請求項5乃至9のいずれか1つに記載の酸化触媒（1）。

【請求項11】 請求項1乃至10のいずれか1つに記載の酸化触媒（1）の触媒活性成分（4）又は活性膜（11）を介して排ガスを通すことを特徴とす

る燃焼設備、特にディーゼルエンジンの排ガス流中の一酸化炭素及び／又はアンモニア及び／又は炭化水素の触媒酸化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、触媒活性成分又は活性膜が施されている担体を有する酸化触媒に関する。本発明はまた一酸化炭素及び／又はアンモニア及び／又は炭化水素を触媒により酸化する方法に関する。

【0002】

米国特許第4085193号明細書には排ガス中の窒素酸化物を還元する方法が記載されている。そこでは酸化チタン及び少なくとももう1つの遷移金属酸化物から成る触媒活性化合物が提案されている。

【0003】

ドイツ特許出願公開第19534497号、欧州特許出願公開第0665047号、米国特許第5145825号及び日本国特開昭59-115745号明細書から、二酸化チタンを含む担体上に元素として存在する貴金属、特に白金を有する触媒が酸化に使用されることが公知である。

【0004】

本発明の課題は、価格的に有利で耐久性のある安定した酸化触媒を提供することにある。本発明の他の課題は、価格的に有利で長期間安定して触媒を作用させることのできる触媒酸化方法を提供することにある。

【0005】

本発明によれば、触媒活性成分が好ましくは膜として又は担体の含浸物として担体上に施されており、この担体が二酸化チタンを好ましくは三酸化タングステンを付加されて含んでおり、触媒活性成分が元素状の白金を有している上記の酸化触媒に対する課題は、白金の他に CeO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 CaO 、 Pd の化合物のうちの少なくとも1つを有することにより解決される。担体の含浸物とは、白金が担体中に多様に広くかつ著しく浸透していることを意味する。

【0006】

このような酸化触媒は、一酸化炭素及び／又はアンモニア及び／又は炭化水素を酸化するのに、従って特に燃焼設備の排ガス中のこの種の有害物質を除去するのに本質的に適している。

【0007】

この触媒は特に高度の硫黄耐性を有する。

【0008】

坦体は、不純物以外は完全に TiO_2 又は完全に TiO_2 及び WO_3 から形成されている。

【0009】

もう1つの有利な実施形態では、坦体は原材料としてコージエライト及び原料上に配置された膜として TiO_2 又は TiO_2 及び WO_3 から形成されており、この膜上に更に触媒活性成分が施されている。このような坦体では、極めて価格的に有利なコージエライトが原材料として保持される。好ましくは WO_3 が混和されている二酸化チタン膜がこのコージエライト上に施される。この膜は更に触媒活性成分で被覆又は含浸される。その際この触媒活性成分はコージエライト中に入り込むことができる。

【0010】

本発明によれば、酸化触媒に対する課題は、一方では TiO_2 から他方では貴金属から成る混合物を有する触媒活性膜が施されているコージエライトから成る坦体を有する酸化触媒により、同様に解決される。 TiO_2 に WO_3 が混和されると有利である。

【0011】

このような酸化触媒は、極めて簡単な構成を特色とする。また価格的に有利なコージエライトから成る坦体が使用される。コージエライトの不十分な硫黄耐性に関しては、コージエライト上に施される触媒活性膜が TiO_2 を有することにより対処できる。上述したようにこの材料は極めて良好な硫黄耐性を示す。触媒作用は貴金属との混合により達成される。

【0012】

触媒活性膜が坦体上に、触媒の量に対しその質量が 200 g/l 以下となるように施されていると有利である。

【0013】

二酸化チタンと三酸化タングステンは一緒に沈殿させることにより生成すると

有利である。貴金属が白金であると更に有利である。

【0014】

触媒活性膜中に白金の他に以下に記載する化合物のうちの少なくとも1つを有すると有利である。

CeO_2 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 CaO 、 Pd

【0015】

こうすることにより、二酸化硫黄から三酸化硫黄への比較的低い変換率のために酸化の選択性を改善することができる。

【0016】

方法に関する課題は本発明により、燃焼設備、特にディーゼルエンジンの排ガス中の一酸化炭素及び／又はアンモニア及び／又は炭化水素を触媒により酸化するため、この排ガス流を触媒活性膜を介して通すことにより解決される。このような方法の利点は上記の酸化触媒の利点により生じるものである。

【0017】

本発明の実施例を、概略的かつ実寸大ではない図面に基づき以下に詳述する。図中同じ符号は同じものを示している。

【0018】

図1は酸化触媒1の表面の切断面を示す。酸化触媒1は担体2を有する。この担体2は一緒に沈殿された二酸化チタンと三酸化タングステンから形成されている。担体2は著しく歪められ割れ目をつけられた表面3を持ち、粒状構造を有する。表面3上には白金及び上記の化合物の1つから成る触媒活性成分4が施されている。その際担体材料2と成分4との間に明瞭な境界はない。これはむしろ貴金属の含浸物と言ってもよい。即ち成分4は多様に広くかつ著しく担体2内に侵入している。その際貴金属4は担体2の粒界間の孔及び空洞を満たす。著しく歪められ又は割れ目をつけられた担体2の表面3により、触媒活性成分4の大きな触媒活性表面が生じる。この担体2は二酸化チタン及び三酸化タングステンから形成されている。その高度の硫黄耐性によって酸化触媒1は長期間にわたり触媒活性が殆ど損なわれることがない。

【0019】

図2はコージェライトから成る原材料6で形成されている坦体2と原材料6の表面上に施されている二酸化チタンと三酸化タングステンから成る膜10から構成されている酸化触媒1の切断面を示す。膜10上に白金と上記の他の成分の1つから成る触媒活性成分4が施されている。コージェライトは多孔性で、空洞7を有する。しかしコージェライト原材料6の表面8は比較的滑らかである。上述したように、この材料、即ち膜10は、著しく歪んだ表面3を有する。従って触媒活性成分4には、同様に大きな触媒活性表面が生じる。コージェライトを原材料6として選ぶことにより、特に価格的に有利な実施形態が得られる。触媒活性成分4は坦体2の内部に入り込む。これによりSO₂酸化が低下する。

【0020】

図3はコージェライトから成る坦体2を有する酸化触媒1の切断面を示す。コージェライト上に一方では二酸化チタン(TiO₂)及び三酸化タングステン(WO₃)から成り、他方では白金から成る混合物から構成される活性膜11が施されている。白金とTiO₂及びWO₃とを活性膜11中で混合することにより、白金は坦体2中に入り込むことは殆どない。従ってSO₂酸化の発生は僅少である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

二酸化チタン及び三酸化タングステンから成る坦体を有する酸化触媒の表面の切断面図。

【図2】

コージェライト及び二酸化チタン、三酸化タングステンから成る坦体を有する酸化触媒の表面の切断面図。

【図3】

コージェライトから成る坦体を有する酸化触媒の表面の切断面図。

【符号の説明】

- 1 酸化触媒
- 2 坦体
- 3 坦体の表面

- 4 触媒活性成分
- 6 原材料（マトリックス）
- 7 空洞
- 10 膜
- 11 活性膜

【図1】

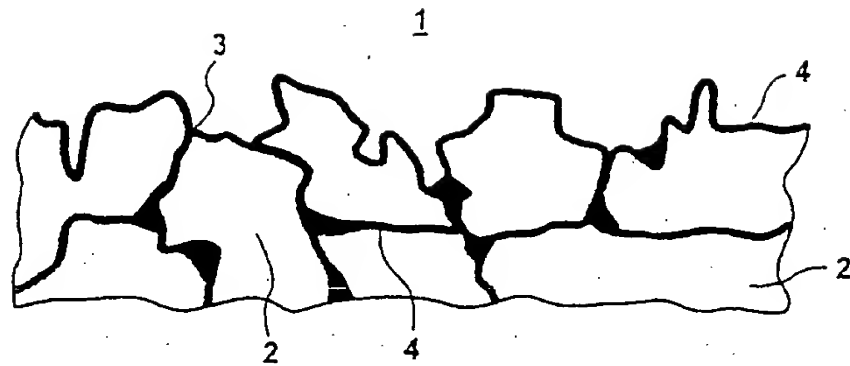


FIG 1

【図2】

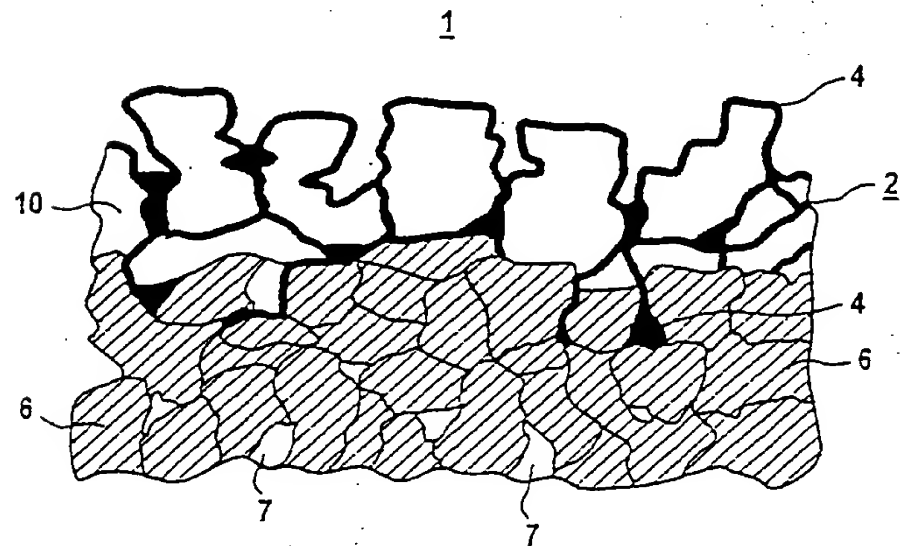


FIG 2

【図3】

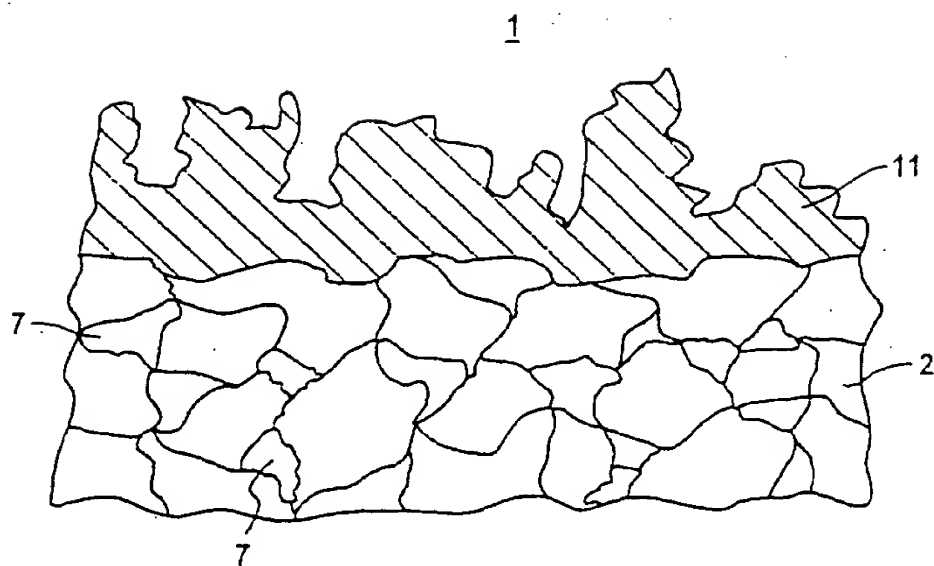


FIG 3

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 801J23/63 801J23/58 801J23/648 801J23/40 801J23/652 801J21/06 801053/94		Intern. Appl. No. PCT/DE 99/01280
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 801J 801D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 421 169 A (HUGHES AIRCRAFT CO) 10 April 1991 (1991-04-10) claims 1,7; example 2 ---	1,2,11
X	EP 0 707 882 A (TOYOTA MOTOR CO LTD ; TOYODA CHUO KENKYUSHO KK (JP)) 24 April 1996 (1996-04-24) page 10, line 14 - line 27 claims 1,14 page 2, line 7 - line 12 ---	1,2,5, 9-11
X	EP 0 653 238 A (TOYOTA MOTOR CO LTD ; TOYODA CHUO KENKYUSHO KK (JP)) 17 May 1995 (1995-05-17) page 4, line 10 - line 32 table 1 , ---	1-3,5, 9-11
Y	---	4,7,8
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29 October 1999		Date of mailing of the international search report 10/11/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5218 Perleutbahn 2 NL - 3280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 spe nl, Fax: (+31-70) 340-3010		Authorized officer Thion, M

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/DE 99/01280

C/(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 455 491 A (SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO) 6 November 1991 (1991-11-06) page 8, line 45 - line 51	1,2
Y	EP 0 208 434 A (HITACHI LTD ;BABCOCK HITACHI KK (JP)) 14 January 1987 (1987-01-14) page 7, line 1 -page 8, line 29 claim 1	4,7,8
A	EP 0 043 251 A (SIBIT SPA) 6 January 1982 (1982-01-06)	

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Application No.

PCT/DE 99/01280

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0421169 A	10-04-1991	DE 69017997 D	27-04-1995
		DE 69017997 T	16-11-1995
		IL 95626 A	15-03-1995
		JP 2583655 B	19-02-1997
		JP 3183611 A	09-08-1991
EP 0707882 A	24-04-1996	JP 8117602 A	14-05-1996
		JP 8192051 A	30-07-1996
		US 5804152 A	08-09-1998
EP 0653238 A	17-05-1995	JP 7136514 A	30-05-1995
		US 5922293 A	13-07-1999
EP 0455491 A	06-11-1991	JP 2088284 C	02-09-1996
		JP 4016238 A	21-01-1992
		JP 7114963 B	13-12-1995
		JP 2104013 C	06-11-1996
		JP 4027437 A	30-01-1992
		JP 8004747 B	24-01-1996
		JP 4027428 A	30-01-1992
		JP 4027429 A	30-01-1992
		JP 4027435 A	30-01-1992
		JP 4027431 A	30-01-1992
		JP 2088285 C	02-09-1996
		JP 4029747 A	31-01-1992
		JP 7114965 B	13-12-1995
		JP 4029743 A	31-01-1992
		EP 0614692 A	14-09-1994
EP 0208434 A	14-01-1987	US 5336651 A	09-08-1994
		JP 61291026 A	20-12-1986
EP 0043251 A	06-01-1982	AT 56289 T	15-10-1990
		IT 1131867 B	25-06-1986
		IT 1134199 B	31-07-1986
		AU 538485 B	16-08-1984
		AU 7219281 A	07-01-1982
		BR 8104129 A	16-03-1982
		CA 1150230 A	19-07-1983
		IL 63186 A	29-06-1984
		IN 154163 A	29-09-1984
		JP 3039737 B	14-06-1991
		JP 57045345 A	15-03-1982
		SU 1083897 A	30-03-1984
		US 4370263 A	25-01-1983

フロントページの続き

(51) Int. Cl.	識別記号	F I	テ-マ-コード (参考)	
B 0 1 J	23/648	B 0 1 J	23/64	1 0 2 A
	23/652			1 0 3 A
(72) 発明者	ファーバー、ミヒャエル			
	ドイツ連邦共和国 デー - 96465 ノイシ			
	ユタット ジャン - バウル - アレー 37			
F タ-ム (参考)	4D048 AA08 AA13 AA18 AB01 BA02Y			
	BA07X BA08Y BA10X BA19X			
	BA24Y BA27X BA30X BA31Y			
	BA41X BA42X BB02 BC01			
	CC38			
	4G069 AA03 AA08 BA04A BA05A			
	BA13A BA13B BB02A BB02B			
	BB04A BB06A BB06B BC09A			
	BC43A BC50A BC50B BC55A			
	BC60A BC60B BC69A BC72A			
	BC75A BC75B CA02 CA03			
	CA07 CA11 CA14 CA15 EA19			
	ED07 FA01 FA03 FB09 FC08			